



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 27 AOUT 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

0101-000001

BEST AVAILABLE COPY



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

re dépôt

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Important Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W/190500

| | | | |
|---|----------------------|--|-------|
| REMISE DES PIÈCES DATE 6 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0211039 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 6 SEP. 2002 | | 1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Jean-Paul KEDINGER (92-1126) CABINET MALEMONT 42, avenue du Président Wilson 75116 PARIS | |
| Vos références pour ce dossier (facultatif) 7059F | | | |
| Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie | | | |
| 2 NATURE DE LA DEMANDE | | Cochez l'une des 4 cases suivantes | |
| Demande de brevet | | <input checked="" type="checkbox"/> | |
| Demande de certificat d'utilité | | <input type="checkbox"/> | |
| Demande divisionnaire | | <input type="checkbox"/> | |
| Demande de brevet initiale | | N° | Date |
| ou demande de certificat d'utilité initiale | | N° | Date |
| Transformation d'une demande de brevet européen | | <input type="checkbox"/> N° | Date |
| 3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) "Procédé de décalcification d'une solution aqueuse et utilisation de ce procédé pour la décalcification de lactosérum ou d'un perméat d'ultrafiltration de lactosérum" | | | |
| 4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE | | Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» | |
| 5 DEMANDEUR | | <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» | |
| Nom ou dénomination sociale | | APPLEXION | |
| Prénoms | | | |
| Forme juridique | | Société anonyme | |
| N° SIREN | | | |
| Code APE-NAF | | | |
| Adresse | Rue | 264, avenue de la Mauldre | |
| | Code postal et ville | 78680 | EPONE |
| Pays | | France | |
| Nationalité | | Française | |
| N° de téléphone (facultatif) | | | |
| N° de télécopie (facultatif) | | | |
| Adresse électronique (facultatif) | | | |

BEST AVAILABLE COPY



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

| | | | | | |
|---|----------------------|--------------------------------|---|-------------------|--|
| REMISE DES PIÈCES DATE 6 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0211039 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI | | Réservé à l'INPI | | DB 540 W / 190600 | |
| Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i> | | | 7059F | | |
| 6 MANDATAIRE | | | | | |
| Nom | | | KEDINGER (92-1126) | | |
| Prénom | | | Jean-Paul | | |
| Cabinet ou Société | | | CABINET MALEMONT | | |
| N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel | | | | | |
| Adresse | Rue | 42, avenue du Président Wilson | | | |
| | Code postal et ville | 75116 | PARIS | | |
| N° de téléphone <i>(facultatif)</i> | | | 01.47.04.68.68 | | |
| N° de télécopie <i>(facultatif)</i> | | | 01.47.04.68.99 | | |
| Adresse électronique <i>(facultatif)</i> | | | ip@malemont.com | | |
| 7 INVENTEUR (S) | | | | | |
| Les inventeurs sont les demandeurs | | | <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée | | |
| 8 RAPPORT DE RECHERCHE | | | Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) | | |
| Établissement immédiat ou établissement différé | | | <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> | | |
| Paiement échelonné de la redevance | | | Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non | | |
| 9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES | | | Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i> : | | |
| Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes | | | | | |
| 10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Jean-Paul KEDINGER (92-1126) | | | VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. MARIELLO | | |

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

BEST AVAILABLE COPY

La présente invention a pour objet un procédé de décalcification d'une solution aqueuse comprenant des cations polyvalents Ca^{2+} et Mg^{2+} et des anions aptes à former des complexes avec une partie au moins desdits cations polyvalents, tels que les anions phosphate, lactate ou citrate.

Dans l'industrie laitière, comme dans de nombreuses autres industries, la présence de calcium et/ou de magnésium dans des liquides à traiter, limite certaines opérations et notamment les opérations de concentration de ces liquides.

Ainsi par exemple, dans le cas de la production de lactose cristallisé à partir de lactosérum, la présence de calcium gêne la concentration de ce lactosérum et limite la qualité du lactose produit du fait d'une co-précipitation de sel de calcium.

La présence de calcium et/ou de magnésium est également un frein à l'utilisation des procédés de séparation utilisés pour la purification, tels que l'électrodialyse ou la chromatographie.

Plusieurs techniques ont été utilisées dans le passé pour éliminer les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} présents dans un milieu aqueux.

Il s'agit notamment des techniques faisant appel à des résines cationiques fortes dont le contre-ion est Na^+ ou K^+ , pour la décalcification (adoucissement) d'eau ou de jus, en particulier en sucrerie.

L'élimination des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} permet d'améliorer les performances des procédés en aval, en limitant les risques de précipitation de sels insolubles.

Lors de la percolation de l'eau ou du jus à travers ces résines cationiques fortes, les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} présents dans cette eau ou ce jus, sont échangés avec les ions Na^+ ou K^+ des résines.

Lorsque ces dernières sont saturées, celles-ci sont régénérées par passage sur celles-ci d'une solution aqueuse de NaCl ou d'une solution aqueuse contenant des ions Na^+ ou K^+ . Il y a alors échange des ions Na^+ ou K^+ de cette solution avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} qui se sont fixés sur les résines.

On notera cependant que dans le cas des lactosérums par exemple, et en particulier des lactosérums doux, la décalcification au moyen de résines cationiques dont le contre-ion est Na^+ ou K^+ , suivant le cycle dit d'adoucissement, est rendue difficile du fait

de la formation de complexes entre les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et la partie anionique de certains acides, généralement faibles, dont les plus connus sont l'acide phosphorique et certains acides organiques tels que l'acide citrique et l'acide lactique.

5 Les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} ainsi complexés se trouvent de ce fait beaucoup moins disponibles pour un échange avec les ions Na^+ ou K^+ des résines et les rendements de décalcification s'en trouvent amoindris.

10 Pour contourner cette difficulté, on a eu recours à des résines cationiques faibles, dites chélatantes, ayant plus d'affinité pour les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} que les résines cationiques fortes susmentionnées.

15 Toutefois, lorsque le contre-ion de ces résines est Na^+ ou K^+ , leur régénération est coûteuse, car elles nécessitent une première régénération avec un acide, généralement l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, pour remplacer par des ions H^+ les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} fixés par ces résines, puis une deuxième régénération avec de la soude ou de la potasse pour remplacer les ions H^+ par des ions Na^+ ou K^+ .

20 La déminéralisation totale des lactosérums est parfois envisagée par passage en série d'abord sur une résine cationique dont le contre-ion est H^+ , régénérable par un acide, puis sur une résine anionique dont le contre-ion est OH^- , régénérable par une base.

25 Lors de la percolation des lactosérums à travers la résine cationique, les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} viennent remplacer les ions H^+ fixés sur la résine. Il en résulte une baisse sensible du pH des lactosérums en cours de traitement, baisse qui a pour effet de détruire les complexes susmentionnés entre les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et
30 les anions phosphate et/ou les anions d'acides organiques (lactate, citrate...) présents dans lesdits lactosérums. Ces ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont alors disponibles pour l'échange ionique.

35 Si par un tel procédé, on peut effectivement produire une solution quasiment pure de lactose, ce procédé est cependant coûteux en produits chimiques et produit des volumes d'effluents importants. De plus, cette technique est peu sélective et élimine de façon peu

différenciée toutes les espèces ioniques quel que soit leur impact sur les procédés en aval.

Le but de la présente invention est donc de proposer un procédé de décalcification efficace mais ne présentant pas les inconvénients évoqués ci-dessus des procédés antérieurement connus.

Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé tel que défini dans le premier paragraphe de la présente description et qui se caractérise en ce qu'il comprend les opérations :

(a) de substitution d'une partie au moins desdits anions aptes à former des complexes de la solution aqueuse par des anions monovalents non aptes à former de tels complexes, et

(b) de substitution d'une partie au moins desdits cations polyvalents de la solution aqueuse par des cations monovalents,

l'opération (b) étant réalisée simultanément à l'opération (a) ou réalisée sur la solution aqueuse ayant subi l'opération (a).

Il a en effet été mis en évidence que le remplacement d'une partie au moins des anions aptes à former des complexes avec les cations polyvalents, par des anions monovalents non aptes à former de tels complexes, préalablement ou simultanément au remplacement des cations polyvalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}) par des cations monovalents (par exemple Na^+ ou K^+), c'est-à-dire préalablement ou simultanément à la décalcification proprement dite, permettait d'améliorer grandement les rendements de décalcification.

On comprendra en effet qu'en remplaçant de manière spécifique les anions formant des complexes avec les cations polyvalents, par des anions monovalents non susceptibles de former de tels complexes, on détruit plus ou moins ces complexes et augmente ainsi la disponibilité des cations polyvalents de la solution à traiter qui peuvent de ce fait être remplacés plus facilement par les cations monovalents de la résine.

On notera que dans le procédé selon l'invention, il n'y a pas à proprement parler de déminéralisation, mais juste remplacement de certains ions indésirables (cations polyvalents) par d'autres ions plus neutres pour la suite du traitement de la solution aqueuse en cause.

Selon un mode de réalisation de l'invention, l'opération (a) comprend le traitement de ladite solution aqueuse par une résine anionique dont le contre-ion est un anion monovalent non apte à former des complexes avec lesdits cations polyvalents, et l'opération (b) comprend le traitement de ladite solution aqueuse par une résine cationique dont le contre-ion est un cation monovalent.

On ajoutera que la résine anionique et la résine cationique sont de préférence respectivement une résine anionique forte et une résine cationique forte.

A titre d'exemple de résine anionique forte, on citera la résine IRA 458 de la société américaine Rohm and Haas et à titre d'exemple de résine cationique forte, on citera la résine SR1 LNA de cette même société.

Par ailleurs, lorsque la solution aqueuse à traiter comprend en outre des anions monovalents non aptes à former des complexes avec lesdits cations polyvalents, il sera avantageux de choisir en tant que contre-ion de la résine anionique, un anion de même nature que les anions monovalents présents dans ladite solution aqueuse.

D'autre part, lorsque cette solution aqueuse comprend en outre des cations monovalents, il sera avantageux de choisir en tant que contre-ion de la résine cationique, un cation de même nature que les cations monovalents présents dans ladite solution aqueuse.

Le procédé selon la présente invention peut en outre comprendre une opération (c) de régénération de la résine anionique et/ou de la résine cationique au moyen d'un agent de régénération, cette opération pouvant être effectuée en série sur la résine anionique puis la résine cationique ou en parallèle respectivement sur la résine anionique et la résine cationique.

On précisera que l'agent de régénération sera de préférence une solution aqueuse comprenant un sel dissous dont le cation est de même nature que le cation monovalent constituant le contre-ion de la résine cationique et/ou dont l'anion est de même nature que l'anion monovalent constituant le contre-ion de la résine anionique.

On notera que suivant la composition ionique de la solution aqueuse à traiter, un ajustement du pH de l'agent de régénération peut être nécessaire pour éviter tout risque de précipitation d'un

sel de calcium ou de magnésium insoluble. Ainsi, si par exemple ladite solution aqueuse à traiter contient du phosphate de calcium, on ajustera le pH par addition d'un acide, notamment l'acide phosphorique ou chlorhydrique.

5 La présente invention comprend par ailleurs l'utilisation du procédé ci-dessus pour la décalcification d'un lactosérum ou d'un perméat résultant de l'ultrafiltration d'un lactosérum, ce lactosérum et ce perméat comprenant des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , des anions Cl^- , des cations Na^+ et K^+ et des anions choisis dans le groupe
10 constitué par les anions phosphate, les anions issus d'acides organiques aptes à former des complexes avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et leurs mélanges.

Dans une telle application, l'anion monovalent constituant le contre-ion de la résine anionique est de préférence l'anion Cl^- et le
15 cation monovalent constituant le contre-ion de la résine cationique est de préférence le cation Na^+ ou K^+ et l'agent de régénération est alors de préférence une solution aqueuse de NaCl ou tout effluent aqueux disponible contenant des ions Na^+ et/ou K^+ et Cl^- .

Le tableau ci-après présente les performances obtenues sur un
20 lactosérum doux à décalcifier d'une part, par un traitement avec une résine de décalcification seule (résine cationique forte : système CF) et d'autre part, avec une résine anionique forte AF suivie en série par une résine cationique forte CF (système AF-CF), le fluide utilisé pour la régénération de ces résines étant une solution
25 aqueuse de NaCl et/ou de KCl .

Tableau

| Système | CF | AF-CF |
|--|------|-------|
| Volume passé sur les résines (en volumes de lit) | 26 | 35 |
| Ca ²⁺ et Mg ²⁺ dans la solution à traiter (méq./l) | 25 | 25 |
| Ca ²⁺ et Mg ²⁺ dans l'effluent sortant (méq./l) | 6 | 2 |
| Taux de décalcification (%) | 76 | 92 |
| Capacité utile (éq./l de résine cationique) * | 0,50 | 0,80 |
| Niveau de régénération (éq./l de résine cationique) ** | 2,4 | 2,4 |
| Rendement de régénération (%) | 20,8 | 33,3 |

* quantité d'ions Ca²⁺ et/ou Mg²⁺ fixés par litre de résine cationique

5 ** quantité d'ions Na⁺ ou K⁺ utilisés pour la régénération d'un litre de résine cationique

10 Ce tableau montre que le passage en série de la solution à traiter à travers le système AF-CF permet d'atteindre des taux de décalcification bien plus élevés que ceux obtenus avec le système CF.

15 Il apparaît également que le rendement de régénération des résines est meilleur dans le cas du système AF-CF. Ceci est un point extrêmement important ; en effet quand, pour ladite régénération, on ne dispose que d'un agent de régénération dont la teneur en anions et cations monovalents est limitée, on peut éviter d'ajouter des anions et cations monovalents d'appoint à l'agent de régénération, ce qu'il serait impossible de faire dans le cas de l'utilisation du système CF.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de décalcification d'une solution aqueuse comprenant des cations polyvalents Ca^{2+} et Mg^{2+} et des anions aptes à former des complexes avec une partie au moins des cations polyvalents, caractérisé en ce qu'il comprend les opérations :

(a) de substitution d'une partie au moins desdits anions aptes à former des complexes de la solution aqueuse par des anions monovalents non aptes à former de tels complexes, et

(b) de substitution d'une partie au moins desdits cations polyvalents de la solution aqueuse par des cations monovalents,

l'opération (b) étant réalisée simultanément à l'opération (a) ou réalisée sur la solution aqueuse ayant subi l'opération (a).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'opération (a) comprend le traitement de ladite solution aqueuse par une résine anionique dont le contre-ion est un anion monovalent non apte à former des complexes avec lesdits cations polyvalents, et l'opération (b) comprend le traitement de ladite solution aqueuse par une résine cationique dont le contre-ion est un cation monovalent.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel ladite solution aqueuse comprend en outre des anions monovalents non aptes à former des complexes avec lesdits cations polyvalents, caractérisé en ce que ledit anion monovalent constituant le contre-ion de la résine anionique est de même nature que les anions monovalents présents dans la solution aqueuse.

4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, dans lequel la solution aqueuse comprend en outre des cations monovalents, caractérisé en ce que le cation monovalent constituant le contre-ion de la résine cationique est de même nature que les cations monovalents présents dans la solution aqueuse.

5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une opération (c) de régénération de la résine anionique et/ou de la résine cationique au moyen d'un agent de régénération.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'agent de régénération est une solution aqueuse comprenant un sel dissous dont le cation est de même nature que le cation monovalent constituant le contre-ion de la résine cationique.
- 5 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'anion du sel dissous est de même nature que l'anion monovalent constituant le contre-ion de la résine anionique.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que l'opération (c) de régénération comprend le
- 10 traitement en série de la résine anionique puis de la résine cationique.
9. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que l'opération (c) de régénération comprend le traitement en parallèle de la résine anionique et de la résine cationique.
- 15 10. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes pour la décalcification d'un lactosérum ou d'un perméat résultant de l'ultrafiltration d'un lactosérum, ce lactosérum et ce perméat comprenant des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , des anions Cl^- , des cations Na^+ et K^+ et des anions choisis dans le groupe
- 20 constitué par les anions phosphate, les anions issus d'acides organiques aptes à former des complexes avec les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et leurs mélanges.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 2608S9

| | | | |
|---|----------------------|---------------------|-------|
| Vos références pour ce dossier (facultatif) | | 7059F | |
| N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL | | 0211039 | |
| TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) "Procédé de décalcification d'une solution aqueuse et utilisation de ce procédé pour la décalcification de lactosérum ou d'un perméat d'ultrafiltration de lactosérum" | | | |
| LE(S) DEMANDEUR(S) : CABINET MALEMONT - 42, avenue du Président Wilson - 75116 PARIS agissant en qualité de mandataire de : APPLEXION 264, avenue de la Mauldre 78680 EPONE France | | | |
| DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages). | | | |
| Nom | | THEOLEYRE | |
| Prénoms | | Marc-André | |
| Adresse | Rue | 14, rue Montecristo | |
| | Code postal et ville | 75020 | PARIS |
| Société d'appartenance (facultatif) | | | |
| Nom | | | |
| Prénoms | | | |
| Adresse | Rue | | |
| | Code postal et ville | | |
| Société d'appartenance (facultatif) | | | |
| Nom | | | |
| Prénoms | | | |
| Adresse | Rue | | |
| | Code postal et ville | | |
| Société d'appartenance (facultatif) | | | |
| DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Paris, le 6 septembre 2002 Jean-Paul Kédinger (92-1126) | | | |

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
 Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

BEST AVAILABLE COPY